

⑫ 公開特許公報(A)

平1-108283

⑤ Int. Cl.⁴

C 09 J 3/14

識別記号

J B R
J B T

庁内整理番号

A-7038-4J
B-7038-4J

④ 公開 平成1年(1989)4月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 接着剤組成物

⑮ 特 願 昭62-263738

⑯ 出 願 昭62(1987)10月21日

⑰ 発 明 者 磯 部 安 司 愛知県名古屋市中区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑱ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体100重量部、有機過酸化物0.2～3重量部、当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤0.1～2重量部及び中空状珪酸質微粒子0.2～20重量部よりなる接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は一液型接着剤に関するものであり、特に広範囲の各種材料に対して接着速度が大きく、常温硬化型で、ポットライフが長く、更に安定な懸濁状組成物となすことによって、塗工性を改良した嫌気性接着剤に関するものである。

この接着剤組成物は、ドライタッチに仕上げることができるため、ネジの締め止め用接着剤

或いは積層板のラミネート用接着剤として好適なものである。

〔従来の技術〕

従来、急速に硬化する一液型の常温硬化型接着剤としては、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体（以下「(メタ)アクリレート単量体」と称する）を主体とする嫌気硬化性組成物が用いられてきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の嫌気硬化性組成物は、空気又は酸素と接触した状態では油性を保ち、空気又は酸素から遮断されると急速に硬化する組成物である。

この為、硬化以前は油性の(メタ)アクリレート単量体、過酸化物或いはアミン等の硬化促進剤による薬傷の危険性、不安定なポットライフ性、被着材が選択される等の欠点を有していた。

更に該組成物にチクソトロピー性の付与や接着力の増大等を目的として沈降性の大きい無機質を添加した場合には、組成物の粘性が不安定

となり、これに起因して塗工性が不良となること⁽²⁾とがあった。

(ロ) 発明の構成

(問題点を解決するための手段)

本発明は、(メタ)アクリレート単量体100重量部、有機過酸化物0.2～3重量部、当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤0.1～2重量部及び中空状珪酸質微粒子0.2～20重量部よりなる接着剤組成物である。

(メタ)アクリレート単量体

本発明における(メタ)アクリレート単量体は、そのまま本発明を構成する他の成分と物理的に均一な混合を行えば使用可能であるが、下述の方法で水中で乳化させると、乗傷の危険性を減らすことができ且つ塗工性も大幅に改良させることができるので好ましい。

即ち、水溶液状態で界面活性があり且つ数平均分子量が3000～50000程度の重合体を水溶液とし高攪拌下で、これに(メタ)アクリレート単量体を徐々に添加することにより該

単量体を乳化することができる。

この際、皮膜形成能を持つ水溶性重合体及び／又は乳化重合体を(メタ)アクリレート単量体の乳化時に同時に添加するか、又は乳化させた後に添加すると、得られる接着剤組成物は、これの塗工後に樹脂皮膜を形成し、更にドライタッチな塗工面を得ることができるので好ましいが、後述の皮膜形成能を持ち且つ(メタ)アクリレート単量体を乳化し得る重合体を用いることもできる。

皮膜形成能を持ち、(メタ)アクリレート単量体を水中に乳化し得る重合体としては、アクリル酸20～50重量%を共重合体組成に持つアクリル酸エステル系樹脂、或いはメチルビニルエーテル共重合体、ポリビニルピロリドン、ケン化度が70～98モル%のポリビニルアルコール、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メトキシヒドロキシプロピルセルロース、エチレン-マレイン酸無水物共重合体、水溶性ナイロン重合体、尿素-ホルマリン

重合体或いはポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロック共重合体等の水溶性重合体；アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、ウレタンエマルジョン、クロロブレン重合体エマルジョン、或いはブタジエン-アクリロニトリルエマルジョン等の乳化重合体が挙げられる。

これらの重合体の内、ケン化度が70～98モル%のポリビニルアルコールが(メタ)アクリレート単量体に対する乳化力が大きく、水溶性ナイロン重合体が皮膜形成能が大きく各々好ましい。

又これらの重合体の内、(メタ)アクリレート単量体の乳化力が大きい重合体と皮膜形成能の大きい重合体を混合して使用すると、本発明方法に好適な条件を与えるので好ましい。

本発明に使用される(メタ)アクリレート単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)

)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスファイト、アセトキシエチル(メタ)アクリレート、及びメチルカルビトール(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、多塩基酸とポリオール及び(メタ)アクリル酸を脱水縮合しポリエステル化反応により得られるポリエステルジ(メタ)アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール、ジエチレングリコール若しくはトリエチレングリ

コール及びエポキシ化ビスフェノールAからなる縮合体と(メタ)アクリル酸より得られるジ(メタ)アクリレート、ジイソシアネート、グリコール及びヒドロキシアシル(メタ)アクリレートより得られるポリウレタンジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート；更にグリセリン、トリメチロールプロパン若しくはペンタエリスリトール等及び(メタ)アクリル酸から得られる(メタ)アクリレート構造を2個以上含む化合物等が挙げられる。

これらの(メタ)アクリレート単量体の内、エチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート；エチレングリコール、ジエチレングリコール若しくはトリエチレングリコール及びエポキシ化ビスフェノールAからなる縮合体と(メタ)アクリル酸より得られるジ(メタ)アクリレートが接着剤組成物とした場合の接着力が大きく好ましい。

〔有機過酸化物〕

うなレドックス反応の強い有機過酸化物は接着剤組成物に使用した場合には、接着能が高くなる反面ポットライフが短くなるので、上記の方法に従ってカプセル化して使用することが望ましい。

有機過酸化物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して、0.2～3重量部が必要であり、好ましくは0.5～2重量部である。

0.2重量部に満たないときは接着能が充分に発揮されず、他方3重量部を超える場合は適正量を超えて異物として混入され接着能が低下する恐れがある。

〔有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤〕

当該化合物は、(メタ)アクリレート単量体中に溶解又は均一に分散させて使用することができるが、(メタ)アクリレート単量体を乳化して使用するときは、乳化時に加えて同時に乳化させるか、又は乳化後の分散液に添加して均一に分散させる方が好ましい。

粉末状又は液状の有機過酸化物は、そのまま本発明を構成する他の成分と物理的に均一な混合を行えば使用可能であるが、カプセル化させることにより、ポットライフが良好となり一液型接着剤組成物として更に優れた組成物を得ることができる。

カプセル化の方法としては、微粉末状の有機過酸化物をpH 7.5～9のメチロール化反応で得た尿素-ホルマリンのプレポリマー中に分散させてから、pHを2～3に下げ且つ反応温度を35～45℃に維持して、メチレン化反応により過酸化物粉末に生成ポリマーを沈積させながらカプセル化する方法が、生成したカプセルの耐水性及び耐油性が優れていて好ましい。

本発明で用いる有機過酸化物としては、ハイドロパーオキシド、ケトンパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル或いはジアシルパーオキシド等を使用することができるが、特にベンゾイルパーオキシド或いはメタートルオイルパーオキシドのよ

う当該化合物の具体例としては、同時に使用する有機過酸化物と対応させた場合、有機ハイドロパーオキシド又はパーオキシエステルに対しては銅、コバルト、マンガン等の有機酸塩；エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、2-メルカプトベンズイミダゾール等の疎水性のメルカプト化合物；ヒドラジン、2-ヒドロキシヒドラジン、ベンゾイルヒドラジン等のヒドラジン誘導体；p-トルエンスルフィン酸ソーダ、L-アスコルビン酸、或いはトリエチレンジアミン等が用いられる。

これらの内、エチレンチオ尿素又はL-アスコルビン酸を使用すると反応性が大きくなり好ましい。

ジアシルパーオキシドに対しては、ジメチルアニリン、ジメチル-p-トルイジン、ジエチル-p-トルイジン、N,Nジメチル-p-アニシジン、O-スルホ安息香酸イミド；更にメルカプトエタノール、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオ乳酸、 α -チオ酪酸、メルカ

ブトエチルアミン、或いは o -又は m -チオサリチル酸等の水溶性メルカプト化合物がそれぞれ用いられる。

これらの内、ジメチル ρ -ートルイジン又は O -スルホ安息香酸イミドを使用すると反応性が大きくなり好ましい。

当該化合物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して0.1~2重量部が必要であり、好ましくは0.3~2重量部である。

0.1重量部に満たないときは、レドックス反応が弱く、常温以下における接着能は有さず、他方2重量部を超える場合はレドックス反応機構のバランスを失い接着能が低下しがちで、各々不適当である。

〔中空状珪酸質微粒子〕

本発明は(メタ)アクリレート単量体、有機過酸化物及び還元剤からなる組成物に中空状珪酸質微粒子を加えることが必要である。

この中空状珪酸質微粒子を添加することと、技術思想が対照される公知例としてはビニル反

(4)

応端を有するウレタンアクリレート単量体と水酸基を末端に有する、少なくとも1つの単官能性短鎖単量体とからなるラジカル重合性組成物に、全組成物に対して約20重量%から約70重量%の割合で共存性粉末充填剤を含ませ、高接着速度を付与させる方法がある(特開昭59-187014号)。

この中で使用されている共存性粉末充填剤は、通常知られているアルミニウム金属粉末、アルミナ粉末、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ及び水酸化マグネシウムでいずれも中空を有しないものである。

これに対して、本発明で使用する中空状珪酸質微粒子は、明確な中空部分を有し、従って比重も小さなものである。

中空状珪酸質微粒子は、そのまま本発明を構成する他の成分と物理的に均一な混合を行えば使用可能であるが、次の方法で得られる該中空状珪酸質微粒子を含有するカプセル状粉末を用いる方が好ましい。

即ち、有機過酸化物を溶解又は分散した疎水性液体で表面を濡潤せしめた中空状珪酸質微粒子を、メチロール化反応で得た尿素樹脂又はメラミン樹脂のプレポリマー中に分散させた後、尿素樹脂又はメラミン樹脂壁を生成させ、中空状珪酸質微粒子と疎水性液体の表面を包被させる方法であり、この方法を用いると有機過酸化物と同時に該中空状珪酸質微粒子をカプセル化することができるが、このカプセルを用いると中空状珪酸質微粒子が破壊すると同時に有機過酸化物が遊離するため、反応性が高まるのである。

本発明で使用する中空状珪酸質微粒子としては、珪酸ナトリウム、ほう砂及び発泡剤を溶解後粉碎し、これを加熱下で膨張させて得られた微粒子；アルミノ珪酸塩よりなるシラスを選鉱し粒度を調整した後加熱し、含有する水分で発泡せしめた微粒子(シラスバルーン)；或いは珪砂を化学処理した後造粒し、ロータリーキルン中で焼成して得た粒状発泡体等が挙げられる

が、特に接着剤組成物が水性状の場合は、シラスバルーン或いはセラミック系のように耐水性のものの使用が好ましい。

当該微粒子の使用量は、(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して、0.2~20重量部であることが必要であり、好ましくは0.5~10重量部である。

0.2重量部に満たない場合は、使用の効果が認められず、他方20重量部を超えると、組成物の流動性が悪くなり、各々不適当である。

〔本発明の接着剤組成物に採用され得る他の物質〕

接着剤組成物の性質の改良を目的として、例えばチクソトロピック性を付与する為に、通常用いられるタルク、シリカ、アルミナ或いは炭酸カルシウム、長時間のポットライフ性を保つ為に、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,4-ジニトロアニソール或いは2,6-ジターシャリーブチル ρ -クレゾール等を添加することができる。

〔作用〕

本発明の接着剤組成物は、(メタ)アクリレート単量体を主成分に持つ一液型組成物に中空状珪酸質微粒子を加えたもので、この中空状珪酸質微粒子は明確な中空部分を有し比重が小さいので、通常の無機微粒子と違い、組成物中に沈降することが少ない。

このため被着材への塗工時における粘度安定性が良く塗工性が改良されたものである。

又被着材への塗工後は油性又は水性の組成物において、中空状珪酸質微粒子が表層部に集積し、ドライタッチな層を形成し、衛生安全上優れたものである。

従って、該組成物を塗布した製品は保管或いは運搬中においての管理が容易となる。

更に接着工程において、本発明の組成物に加圧又は摩擦を与えると、容易に中空状珪酸質微粒子が破壊され活性化された微粒子となり、これによりレドックス反応が促進され、接着時に広範囲の各種材料に対して接着速度を大きくさせることができる。

前記の塗工されたネジを40℃で2ヶ月加温を続けた後、230kg重・cmのトルクにて締め付け、23℃で1時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

(c)耐熱性試験

前記の塗工されたネジを230kg重・cmのトルクにて締め付け、120℃で1時間加温を続け、120℃で保持したまま、起動戻しトルクを測定した。

実施例1

ホモジナイザーを付帯した1ℓビーカーにNK BPE-200(2,2ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、新中村化学工業(株)製)1000g、クメンハイドロパーオキシド10g、ジメチルパラトルイジン7g及びFTD-202(高強度不溶ガラス性マイクロバルーン、真比重0.28g/cc、粒径10~100μm、日本シリカ工業(株)製)30gを投入して、30分間攪拌を続け安定な

(5)

(実施例及び比較例)

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

尚、評価方法として、ボルト、ネジへの接着性能は、次の試験方法によって行った。

(接着剤組成物のボルト、ネジへの塗工)

8mm径、長さ40mmの黄色クロメート及びステンレス(SUS304)からなるネジの溝部に満たされるように、水を含みしない接着剤組成物は0.15gを均一に塗布し、塗工された接着剤締め付け型のネジを得た。

他方水性接着剤組成物は0.2gを均一に塗布し、次いで80℃で20分間乾燥を行って、表面にタックのない皮膜を形成したネジを得た。

(接着性能試験)

(a)接着性試験

前記の塗工されたネジを230kg重・cmのトルクにて締め付け、23℃で1時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

(b)接着性能ポットライフ試験

懸濁状油性液を得た。

当該液を前記の評価方法に従って試験を行った。結果を表1に記載した。

実施例2~5、比較例1

実施例1において、(メタ)アクリレート単量体、有機過酸化物、当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤、及び中空状珪酸質微粒子の種類と量を表1のように変更し、他の条件は実施例1と全く同様に行った場合の試験結果を表1に示す。

実施例6

次の方法により、表面にベンゾイルパーオキサイドが吸着され、かつ尿素樹脂で被覆された中空状珪酸質微粒子(中空状カプセル)を合成し、他方(メタ)アクリレート単量体を下記の方法でポリビニルアルコール水溶液中で乳化液状とした。

(中空状カプセルの合成)

1ℓフラスコに37重量%濃度のホルマリン水溶液350g、尿素131g、及びトリエタ

ノールアミン1.7 gを仕込み、70℃にて300 rpmで2時間攪拌して反応させ、pH 8.1及びB型粘度計による60 rpmの粘度が7.5 cpsであるブレポリマーを得た。

次いで2ℓフラスコに前記のブレポリマー水溶液609 gと純水441 gを仕込み、ジオクチルフタレート6.4 gと、ベンゾイルパーオキサイド6.4 gよりなるペースト混合物で表面を湿润させたFTD-202 12.8 gをホモジナイザーにて600 rpmの攪拌下で仕込み、分散させてから、1 Nの塩酸水溶液5 ccを添加して、pHを2.5とした。

その後25℃で1時間、更に40℃にて6時間攪拌を続け、更に純水300 ccを添加して、40℃にて300 rpmに攪拌を下げ、14時間反応を続けた。

得られたスラリーを1 Nの苛性ソーダ水溶液中で中和後、純水及びメタノールで洗浄して40℃にて棚段式乾燥を行った結果、粒径20～80 μm、真比重0.95 g/cc、活性酸素量換算

でベンゾイルパーオキサイドを5.0重量%及び中空状珪酸質微粒子を10重量%を含む中空状カプセルを得た。

(メタ)アクリレート単量体乳化液の調整)

2ℓビーカーに純水860 g、ゴーセノールGM-14 (ケン化度86モル%、平均重合度1400の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学工業製) 82.8 gを仕込み、水溶液にしてから、ホモジナイザーで2000 rpm攪拌下にて、前記のNK BPE-200 1000 gを仕込み、2時間攪拌を続け水性乳化液を得た。

この乳化液は粒径2～6 μmの乳化粒子を有し、B型粘度計6 rpmで8500 cpsの粘度であった。

(接着剤組成物の調整)

前記で得られた(メタ)アクリレート単量体乳化液の全量、前記で得られた中空状カプセル200 g、及びジメチルパラトルイジン7 gを2ℓビーカーに投入して、ホモジナイザーで2

000 rpmにて5分間攪拌を行い水性状接着剤組成物を得た。

当該液を前記の評価方法に従って得た結果を表1に示す。

実施例7～8、比較例2

実施例1において、(メタ)アクリレート単量体、有機過酸化物、当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤、及び中空状珪酸質微粒子の種類と量を表1のように変更し、他の条件は実施例1と全く同様に行った場合の試験結果を表1に示す。

但し、比較例2は実施例6の中空状カプセルの合成過程で前記のFTD-202の代わりにAEROSIL TT600 (SiO₂含有率99.8重量%以上の微粉末状シリカ、真比重1.9 g/cc、粒径20～50 μm、日本アエロジル製)を使用した。



系 白

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	
(メタ) アクリレート 単量体	NK BPE -200	NK BPE -200	NK BPE -200	テトラヒドロフ ルフルメタア クリレート	テトラヒドロフ ルフルメタア クリレート	NK BPE -200 (乳化状)	NK BPE -200 (乳化状)	トリメチロール プロパントリア クリレート (乳化状)	NK BPE -200	NK BPE -200 (乳化状)	
同使用量	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	
有機過酸化剤	クメンハイドロ パーオキシド	クメンハイドロ パーオキシド	クメンハイドロ パーオキシド	クメンハイドロ パーオキシド	クメンハイドロ パーオキシド	ベンゾイルパー オキシド (カプセル状)	メタトルオイル パーオキシド (カプセル状)	ベンゾイルパー オキシド (カプセル状)	クメンハイド ロパーオキシ ド	ベンゾイルパー オキシド (カプセル状)	
同使用量	10g	10g	10g	5g	20g	10g	10g	10g	10g	10g	
レドックス系を形成 する還元剤	ジメチルバラト ルイジン	ジメチルバラト ルイジン	ジメチルバラト ルイジン	O-スルホ安息 香酸イミド	エチレンチオ尿 素	ジメチルバラト ルイジン	ジメチルアニリ ン	ジメチルバラト ルイジン	ジメチルバラ トルイジン	ジメチルバラ トルイジン	
同使用量	7g	7g	7g	3g	20g	7g	7g	7g	7g	7g	
中空状珪酸質微粒子	FTD-202	FT102	IG101	SC-50	MSB-5021	FTD-202	IG101	SC-50	—	—	
同使用量	30g	5g	100g	30g	30g	20g	20g	20g			
接着性 試験	黄色クロメート SUS304	310 290	290 270	300 290	280 280	290 280	340 320	340 330	320 300	200 160	210 180
接着性能ボ ットライフ 試験	黄色クロメート SUS304	300 280	280 270	280 290	250 270	250 260	330 320	320 320	290 280	160 140	150 140
耐熱性 試験	黄色クロメート SUS304	260 250	240 230	250 250	230 230	240 240	290 270	280 270	290 280	120 100	150 140

FT102: 珪酸質不溶ガラス性マイクロバルーン、真比重0.25g/cc、粒径50~180 μ m、日本シリカ工業株式会社製IG101: 水溶性珪酸質ガラス性マイクロバルーン、真比重0.31g/cc、粒径50~180 μ m、日本シリカ工業株式会社製SC-50: 珪酸-アルミナ性シリカバルーン、真比重1.1~1.2g/cc、粒径10~50 μ m、イサチ化成工業株式会社製MSB-5021: 珪酸-アルミナ性シリカバルーン、真比重0.5~0.6g/cc、粒径20~150 μ m、イサチ化成工業株式会社製

(ハ) 発明の効果

本発明の接着剤組成物は(メタ)アクリレート単量体を主成分に持つ低温反応型組成物に加えて、中空状珪酸質微粒子を存在させることにより、懸濁液の安定化による塗工性の改良がなされ、且つ被着材の表面層はドライタッチな層を形成し、被着材の貯蔵や運搬に好適なものである。

更に接着工程時には中空状珪酸質微粒子の作用により広範囲の各種基材に対して大きな接着能を有するため、極めて汎用性の高いものである。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.